

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PÄTENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Juli 2001 (19.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/51197 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 13/18, B41M 5/165** (74) Anwalt: **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER**; Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/00167** (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
9. Januar 2001 (09.01.2001)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch** (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Angaben zur Priorität:
100 00 621.3 10. Januar 2000 (10.01.2000) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).**
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HOFFMANN, Dietrich [DE/DE]; Am Hag 6, 67127 Rödersheim-Gronau (DE). EISERMANN, Herbert [DE/DE]; Kolmarer Strasse 70, 68229 Mannheim (DE).**
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **LOW-VISCOSITY MELAMINE-FORMALDEHYDE RESIN MICROCAPSULE DISPERSIONS WITH REDUCED FORMALDEHYDE CONTENT**

(54) Bezeichnung: **NIEDRIGVISKOSE, FORMALDEHYDREDUZIERTE DISPERSIONEN VON MIKROKAPSELN AUS MELAMIN-FORMALDEHYD-HARZEN**

(57) Abstract: A method is disclosed for the production of a dispersion of microcapsules, by condensation of a partly methylated melamine-formaldehyde resin, with a molecular ratio of melamine:formaldehyde:methanol of from 1:3.0:2.0 to 1:6.0:4.0, in water, in which the essentially water-insoluble, capsule core forming material is dispersed, in the presence of an alkali metal salt of a homo- or co-polymer of 2-acrylamido-2-methylpropanesulphonic acid, at a pH-value of from 3 to 6.5, by pre-forming the micro-capsules at a temperature of from 20 to 50 °C and subsequent hardening of the capsule wall of the pre-formed microcapsules at > 50 to 100 °C. The method is characterised in that 5 to 100 wt. % of melamine, based on the melamine-formaldehyde resin, is added during the hardening. The microcapsule dispersions are of reduced formaldehyde content and of low viscosity.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung einer Dispersion von Mikrokapseln durch Kondensation eines teilmethylierten Melamin-Formaldehyd-Harzes mit einem Molverhältnis von Melamin:Formaldehyd:Methanol von 1:3,0:2,0 bis 1:6,0:4,0 in Wasser, in dem das im Wesentlichen Wasserunlösliche, den Kapselkern bildende Material dispergiert ist, in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes eines Homo- oder Copolymers von 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonsäure bei pH-Werten von 3 bis 6,5 durch Präformierung der Mikrokapseln bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C und anschließende Härtung der Kapselwand der präformierten Mikrokapseln bei > 50 bis 100 °C, dadurch gekennzeichnet, dass man während der Härtung 5 bis 100 Gew.-% Melamin, bezogen auf das Melamin-Formaldehyd-Harz, zusetzt. Die Mikrokapseldispersionen sind formaldehyd reduziert und niedrigviskos.

WO 01/51197 A1

Niedrigviskose, formaldehydreduzierte Dispersionen von Mikrokapseln aus Melamin-Formaldehyd-Harzen

5 Beschreibung

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Dispersion von Mikrokapseln durch Kondensation von teilmethyliertem Melamin-Formaldehyd-Harz in Wasser, in dem das im Wesentlichen
- 10 wasserunlösliche, den Kapselkern bildende Material dispergiert ist, in Gegenwart eines anionischen Schutzkolloids. Die Erfindung betrifft außerdem die nach diesem Verfahren erhaltenen Dispersionen von Mikrokapseln und deren Verwendung zur Herstellung von Druckfarben und Papierbeschichtungsmassen.
- 15 Mikrodisperse Teilchen, die Durchmesser im Bereich von etwa 0,1 bis 100 μm aufweisen können, haben breite Anwendung in verschiedenen Bereichen gefunden. Beispielsweise werden sie als Vollkugeln in Polier- und/oder Reinigungsmitteln, als Abstandshalter in
- 20 Druckfarben, als Maßgröße für medizinisch-mikroskopische Untersuchungen usw. verwendet. Neben den Vollkugeln sind Mikrokapseln bekannt, die als Kernmaterial flüssige, feste oder gasförmige, in Wasser unlösliche oder im Wesentlichen unlösliche Stoffe enthalten können. Als Material für die Kapselwände sind beispielsweise
- 25 Melamin-Formaldehyd-Polymere, Polyurethan, Gelatine, Polyamide oder Polyharnstoffe gebräuchlich. Weit verbreitet ist die Verwendung ölgefüllter Mikrokapseln zur Herstellung selbstdurchschreibender Papiere.
- 30 Die ölgefüllten Mikrokapseln werden dazu in Papierbeschichtungsmassen eingearbeitet, mit denen Papiersubstrate beschichtet werden. Die gegenwärtig üblichen hohen Beschichtungsgeschwindigkeiten erfordern eine niedrige Viskosität der Papierbeschichtungsmassen, was wiederum eine geringe Viskosität der Mikrokapseldis-
- 35 dispersionen erfordert. Dennoch sollte die Kapselkonzentration der Dispersionen möglichst hoch sein, um ein unnötig nasses Arbeiten zu vermeiden. Zur Erzielung einer guten Farbstärkeausbeute wird ferner eine möglichst enge Kapselgrößenverteilung angestrebt.
- 40 Dispersionen von Mikrokapseln aus Aminoplastharzen, wie Melamin-Formaldehyd-Harzen, enthalten herstellungsbedingt mehr oder weniger freien Formaldehyd. Es ist aus umwelt- und arbeitshygienischen Gründen anzustreben, den Formaldehydgehalt so niedrig wie

2

möglich zu halten, ohne jedoch andere Eigenschaften der Mikrokap-
seldispersionen ungünstig zu beeinflussen. Dabei ist zwischen dem
Formaldehyd-Gehalt der Dispersion selbst und dem Formaldehyd-Ge-
halt des mit der Dispersion beschichteten Materials zu unter-
5 scheiden. Eine geringe Konzentration an freiem Formaldehyd in der
wässrigen Kapseldispersion bedeutet nicht notwendigerweise, dass
auch eine Bestimmung des Formaldehyd-Gehalts in dem beschichteten
Material, z. B. mittels des sogenannten Kaltwasserauszugs nach
DIN EN 645 und DIN EN 1541, niedrige Formaldehydwerte ergibt.

10

Zur Verringerung des Formaldehyd-Gehalts ist es üblich, Mikrokap-
seldispersionen auf der Basis von Melamin-Formaldehyd-Harzen
Formaldehydfänger zuzusetzen. Zu den am häufigsten verwendeten
Formaldehydfängern gehören Ammoniak, Harnstoff, Ethylenharnstoff
15 und Melamin, die den Restgehalt an Formaldehyd in der Kapseldis-
persion mehr oder minder wirksam reduzieren.

Aus EP-A-0 383 358 und DE-A-38 14 250 sind lichtempfindliche Ma-
terialien bekannt, die aus Mikrokapseln bestehen, deren Wände aus
20 Melamin-Formaldehyd-Harzen gebildet werden. Zur Entfernung über-
schüssigen Formaldehyds wird bei der Härtung Harnstoff zugesetzt.

Bei den in der EP-A-319 337 und US-A-4,918,317 beschriebenen Ver-
fahren wird Harnstoff gegen Ende der Härtung zugesetzt.

25

Die EP-A-0 415 273 beschreibt die Herstellung und Verwendung
mono- und polydisperser Vollkugelteilchen aus Melamin-Formalde-
hyd-Kondensat. Zur Bindung des bei der Kondensation freiwerdenden
Formaldehyds wird die Verwendung von Ammoniak, Harnstoff oder
30 Ethylenharnstoff vorgeschlagen.

Mikrokapseln aus Melamin-Formaldehyd-Harzen, die sich durch ihre
gleichmäßige Kapselgröße und Dichtigkeit auszeichnen, sind aus
der EP-A-0 218 887 und der EP-A-0 026 914 bekannt. Diese Kapsel-
35 dispersionen enthalten jedoch noch restlichen freien Formaldehyd,
dessen Anwesenheit bei der Weiterverarbeitung unerwünscht ist.
Die EP-A-0 026 914 empfiehlt daher, den Formaldehyd im Anschluss
an die Härtung mit Ethylenharnstoff und/oder Melamin als Formal-
dehydfänger zu binden.

40

Aus DE 198 35 114 sind Dispersionen von Mikrokapseln auf der Ba-
sis von Melamin-Formaldehyd-Harz bekannt, wobei das Melamin-For-
maldehyd-Harz teilweise verethert ist und ein wasserlösliches
primäres, sekundäres oder tertiäres Amin oder Ammoniak enthält.
45 Vor der Härtung wird als Formaldehydfänger Harnstoff zugesetzt.

Die DE 198 33 347 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln durch Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Harzen und/oder deren Methylethern, wobei vor der Härtung Harnstoff oder Harnstoff, dessen Aminogruppen mit einer Ethylen- oder Propylen-
5 brücke verbunden sind, als Formaldehydfänger zugesetzt wird. Die erhaltenen Dispersionen sind zwar formaldehydarm, durch den Zusatz von Harnstoff vor der Härtung werden jedoch die Stabilität der Mikrokapseln und die Viskosität der Mikrokapseldispersion ungünstig beeinflusst.

10

Durch den Zusatz der genannten Formaldehydfänger zur fertigen Mikrokapseldispersion bzw. bei der Herstellung der Mikrokapseldispersion wird zwar regelmäßig der Formaldehydgehalt der Dispersion gesenkt. Der Formaldehydgehalt von Papieren, die mit die Mikro-
15 kapseldispersionen enthaltenden Beschichtungsmassen beschichtet sind, der durch den Kaltwasserauszug ermittelbar ist, lässt sich allerdings auch bei Zugabe großer Mengen an Formaldehydfänger nicht unterhalb eine bestimmte Grenze senken.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung einer formaldehydreduzierten Dispersion von Mikrokapseln bereitzustellen, wobei der mittels Kaltwasserauszug feststellbare Formaldehyd-Gehalt von mit der Dispersion beschichteten Papieren möglichst gering ist. Eine weitere Aufgabe besteht in der Bereit-
25 stellung niedrigviskoser Mikrokapseldispersionen, insbesondere niedrigviskoser Mikrokapseldispersionen mit hohem Feststoffgehalt.

Diese Aufgaben werden gelöst durch das erfindungsgemäße Verfahren
30 zur Herstellung einer Dispersion von Mikrokapseln durch Kondensation eines teilmethylierten Melamin-Formaldehyd-Harzes mit einem Molverhältnis von Melamin:Formaldehyd:Methanol von 1:3,0:2,0 bis 1:6,0:4,0 in Wasser, in dem das im Wesentlichen wasserunlösliche, den Kapselkern bildende Material dispergiert ist, in Gegenwart
35 eines Alkalimetallsalzes eines Homo- oder Copolymers von 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure als Schutzkolloid bei pH-Werten von 3 bis 6,5 durch Präformierung der Mikrokapseln bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C und anschließende Härtung der Kapselwand bei > 50 bis 100 °C, das dadurch gekennzeichnet ist, dass
40 man während der Härtung 5 bis 100 Gew.-% Melamin, bezogen auf das Melamin-Formaldehyd-Harz, zusetzt.

Man nimmt an, dass bei den bekannten Verfahren zur Senkung des Formaldehydgehalts durch Zusatz von Formaldehydfängern, wie Ammo-
45 niak, Aminen etc., der bei der Kondensation freiwerdende Formaldehyd durch Bildung eines Adduktes aus Formaldehyd und Formaldehydfänger gebunden wird. Dieses Addukt wird jedoch beim Beschich-

ten von Papiersubstraten oder beim Trocknen der beschichteten Papiere offenbar unter der Einwirkung saurer Gruppen, z. B. von Sulfonsäuregruppen von überschüssigem Schutzkolloid, das nicht in die Kapselwand eingebaut worden ist, zurückgespalten, so dass im Kaltwasserauszug der beschichteten Papiere nach wie vor Formaldehyd feststellbar ist. Beim erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt eine irreversible Bindung des freiwerdenden Formaldehyds, überschüssigen Schutzkolloids und des zugesetzten Melamins, wobei sich das gebildete Produkt vermutlich auf den Kapselwänden ablagert. Neben einer Senkung des durch Kaltwasserauszug feststellbaren Formaldehydgehalts wird damit auch eine Erniedrigung der Viskosität der Mikrokapseldispersion erreicht, denn das überschüssige Schutzkolloid, das nun nicht mehr in gelöster Form in der wässrigen Phase, sondern in chemisch gebundener Form auf der Kapselwand vorliegt, leistet keinen Beitrag zur Viskosität der Dispersion. Die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen können daher auch vorteilhaft sprühgetrocknet werden, denn die Mikrokapseln zeigen untereinander im Wesentlichen keine "Klebrigkeit".

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird im Allgemeinen so durchgeführt, dass man das einzukapselnde Kernmaterial, das teilmethylierte Melamin-Formaldehyd-Harz mit einem definierten Molverhältnis von Melamin:Formaldehyd:Methanol von 1:3,0:2,0 bis 1:6,0:4,0, bevorzugt 1:3,5:2,2 bis 1:4,5:2,8 und insbesondere etwa 1:3,9:2,4, das Schutzkolloid und Wasser zu einer Vormischung vereinigt, die Vormischung mit einer Säure, vorzugsweise Ameisensäure, auf einen pH-Wert von 3 bis 6,5 einstellt und die Vormischung zur Dispergierung des Kernmaterials scherenden Bedingungen aussetzt. Bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 50 °C, bevorzugt etwa 35 °C, präformieren sich die Mikrokapseln, d. h. es bildet sich um die dispergierten Tröpfchen des Kernmaterials eine Wand von weitgehend unvernetztem Melamin-Formaldehyd-Harz. Anschließend wird die Temperatur erhöht, um die Kapselwand der Mikrokapseln durch Ausbildung von Vernetzungen zu härten. Die Aushärtung der Kapselwand kann bereits oberhalb von 50 °C beobachtet werden; bevorzugt werden jedoch 65 °C und insbesondere bevorzugt 75 °C als untere Grenze des Temperaturbereichs zum Aushärten gewählt. Da es sich um eine wässrige Dispersion handelt, soll die Härtung bei Temperaturen unterhalb von 100 °C, bevorzugt unterhalb von 95 °C und besonders bevorzugt unterhalb von 80 °C als oberer Temperaturgrenze durchgeführt werden. Je nach pH-Wert der Dispersion erfolgt die Härtung unterschiedlich rasch, wobei Dispersionen bei niedrigeren pH-Werten zwischen 3 und 5 besonders gut aushärten. Oberhalb von 50 °C ist jedoch auch im schwach sauren bis neutralen pH-Bereich die Härtung deutlich zu beobachten.

Die optimalen Temperaturen für die beiden Schritte Kapsel-Präformierung und -Härtung, können in Abhängigkeit vom jeweiligen pH-Wert durch einfache Reihenversuche leicht ermittelt werden.

- 5 Das Erwärmen der Kapseldispersion auf die Härtungstemperatur kann auf verschiedene Weise erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird heißer Wasserdampf in die Kapseldispersion injiziert. Die Temperatur des Wasserdampfs beträgt z. B. 105 bis 120 °C und der Druck 1,5 bis 3 bar. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass durch das Kondensat der Feststoffgehalt der Dispersion etwas erniedrigt wird.

- Nach Erreichen der Härtungstemperatur wird beim erfindungsgemäßen Verfahren während der Härtung portionsweise oder kontinuierlich Melamin, d. h. Cyanursäuretriamid, zur Mikrokapseldispersion gegeben, wobei eine kontinuierliche Zugabe bevorzugt ist. Die zugegebene Menge an Melamin beträgt 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 40 Gew.-%, insbesondere 12,5 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Melamin-Formaldehyd-Harz. Eine besonders bevorzugte Art der Zugabe besteht darin, nach Erreichen der Härtungstemperatur einen Zulauf einer Melamin-Aufschlämmung zur Dispersion der präformierten Mikrokapseln mit zeitlich im Wesentlichen konstantem Massenfluss zu starten. Der Massenfluss ist vorzugsweise so gewählt, dass sich die Zugabe über wenigstens 50 %, insbesondere wenigstens 65 % der Härtungsdauer erstreckt. Die Härtungsdauer beträgt im Allgemeinen 0,5 bis 10 Stunden, typischerweise 1 bis 3 Stunden.

- Das Melamin wird zweckmäßigerweise in Form einer wässrigen Aufschlämmung, deren pH vorzugsweise mit einer Säure, z. B. mit Ameisensäure, auf 3,8 bis 5,0, vorzugsweise etwa 4,5, eingestellt ist und die z. B. einen Trockengehalt von 15 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-%, aufweist, zugegeben. Die mittlere Teilchengröße der Melaminteilchen in der Aufschlämmung beträgt vorzugsweise 1 bis 50 µm, insbesondere etwa 1 bis 5 µm. Die mittlere Teilchengröße kann geeigneterweise mit einem Malvern Sizer ermittelt werden.

- Es wurde ferner gefunden, dass die Mitverwendung von Harnstoff eine synergistische Wirkung auf die Senkung des mittels Kaltwasserauszugs feststellbaren Formaldehydgehalt hat. Das erfindungsgemäße Verfahren kann daher mit Vorteil so durchgeführt werden, dass man während der Härtung ein Gemisch von Melamin und Harnstoff, z. B. mit einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 5:1 bis 1:1 zusetzt, zweckmäßigerweise in Form einer

wässrigen Melamin-Aufschlämmung, die den Harnstoff gelöst enthält.

Als Ausgangsstoffe für das Wandmaterial setzt man teilmethylierte
5 Melamin-Formaldehyd-Harze, d. h. partielle Methylether von Melamin-Formaldehyd-Harzen mit einem Molverhältnis von Melamin:Formaldehyd:Methanol von 1:3,0:2,0 bis 1:6,0:4,0, bevorzugt 1:3,5:2,2 bis 1:4,5:2,8, insbesondere etwa 1:3,9:2,4, ein. Die Methylether werden z. B. in analoger Weise hergestellt, wie es in
10 der DE 198 35 114 angegeben ist, wobei als Alkohol Methanol verwendet wird und ohne Melaminderivat-Zusatz gearbeitet wird. Die Molverhältnisse von Melamin:Formaldehyd:Methanol des zur Kapselherstellung verwendeten Melamin-Formaldehyd-Harzes haben einen entscheidenden Einfluss auf die resultierende Viskosität der Kapsel-
15 seldispersion. Bei den angegebenen Molverhältnissen erhält man die günstigste Kombination von Feststoffgehalt und Viskosität der Mikrokapseldispersionen.

Als Kernmaterial für die Mikrokapseln kommen flüssige, feste oder
20 gasförmige, in Wasser unlösliche bis im Wesentlichen unlösliche Stoffe in Betracht. Z. B. sind zu nennen: Flüssigkeiten, wie Alkyl-naphthaline, partiell hydrierte Terphenyle, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, Toluol, Dodecylbenzol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzin und Mineralöl, Paraffine, Chlorparaffine, Wachse unterschiedlicher chemischer Konstitution, Fluor-
25 kohlenwasserstoffe, natürliche Öle, wie Erdnussöl, Sojaöl, außerdem Klebstoffe, Aromastoffe, Parfümöle, Monomere, wie Acryl- oder Methacrylsäureester, Styrol, Wirkstoffe, wie Pflanzenschutzmittel, roter Phosphor, anorganische und organische Pigmente, z. B.
30 Eisenoxidpigmente; außerdem Lösungen oder Suspensionen von Farbstoffen und vor allem von Farbbildnern und Pigmenten in Kohlenwasserstoffen, wie Alkyl-naphthalinen, partiell hydriertem Terphenyl, Dodecylbenzol und anderen hochsiedenden Flüssigkeiten. Geeignete Farbbildner sind in den eingangs genannten Druckschriften
35 beschrieben.

Die Dispergierung des Kernmaterials erfolgt je nach der Größe der herzustellenden Kapseln in bekannter Weise, wie es beispielsweise in der EP-A-0 026 914 beschrieben ist. Kleine Kapseln, insbesondere wenn die Größe unterhalb von 50 µm liegen soll, erfordern Ho-
40 mogenisier- oder Dispergiermaschinen, wobei diese Geräte mit oder ohne Zwangsdurchlaufvorrichtung verwendet werden können. Es ist wesentlich, dass die Homogenisier- oder Dispergiermaschinen zu Beginn der Präformierungsphase eingesetzt werden. Während der
45 Härtingsphase wird die Dispersion lediglich zur gleichmäßigen

Durchmischung unter niedrigscherenden Bedingungen durchmischt oder umgewälzt.

Als Schutzkolloid wird ein Alkalimetallsalz eines Homo- oder Co-
5 polymers von 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure verwendet, bevorzugt das Natriumsalz. Als Comonomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, C₁₋₃-Alkyl(meth)acrylate, Hydroxy-C₂₋₄-(meth)acrylate und/oder N-Vinylpyrrolidon geeignet. Das Copolymer enthält vorzugsweise wenigstens 40 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfon-
10 säure-Einheiten. Geeignete Homo- und Copolymere sind in der EP-A-0 562 344 beschrieben. Das Schutzkolloid hat vorzugsweise einen K-Wert nach Fikentscher von 100 bis 170 oder eine Viskosität von 200 bis 5000 mPas (gemessen in 20 gew.-%iger wässriger Lösung bei 23 °C in einem Brookfield-Gerät RVT Spindel 3, bei
15 50 Upm). Besonders bevorzugt sind Polymere mit einem K-Wert von 115 bis 150 bzw. solche, deren Viskosität 400 bis 4000 mPas beträgt.

Das Gewichtsverhältnis von Melamin-Formaldehyd-Harz zu Schutzkolloid beträgt vorzugsweise 3:1 bis 4,5:1, insbesondere 3,5:1 bis 4,0:1. Das Verhältnis von Harz zu Schutzkolloid und die Art des Schutzkolloids beeinflussen die Kapselgröße und die Kapselgrößenverteilung.

25 Die erfindungsgemäße hergestellten Mikrokapseldispersionen weisen eine wünschenswert niedrige Viskosität auf, so dass auch Mikrokapseldispersionen mit hohem Feststoffgehalt mit vorteilhaften Weiterverarbeitungseigenschaften hergestellt werden können. Die erhaltenen Mikrokapseldispersionen weisen im Allgemeinen einen
30 Feststoffgehalt von 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise jedoch von wenigstens 45 Gew.-%, insbesondere wenigstens 48 Gew.-%, und besonders bevorzugt 50 bis 53 Gew.-%, auf. Die Viskosität der Mikrokapseldispersionen (gemessen bei 23 °C in einem Brookfield-Gerät RVT Spindel 3, bei 50 Upm) beträgt im Allgemeinen weniger als
35 100 mPas, insbesondere weniger als 90 mPas.

Zur Herstellung von Mikrokapseldispersionen mit hohem Feststoffgehalt geht man zweckmäßigerweise so vor, dass man eine Vormischung aus Melamin-Formaldehyd-Harz, Schutzkolloid und dem den
40 Kapselkern bildenden Material herstellt, die einen Feststoffgehalt von wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 55 Gew.-% aufweist, bei 20 bis 50 °C die Präformierung der Mikrokapseln bewirkt und die Dispersion zur Härtung durch Injektion von heißem Wasserdampf auf die Härtungstemperatur erwärmt, wobei der Feststoffge-
45 halt der Dispersion durch das Dampfkondensat auf den gewünschten Wert, z. B. etwa 50 Gew.-%, abgesenkt wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Dispersionen von Mikrokapseln mit vorteilhaft enger Kapselgrößenverteilung erhältlich, die z. B. durch einen Quotienten $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ (Span) von 0,3 bis 0,8, vorzugsweise 0,3 bis 0,5, gekennzeichnet ist. Die d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Werte geben Grenzwerte an, bezüglich derer 10 %, 50 % bzw. 90 % der Kapseln einen Kapseldurchmesser aufweisen, der kleiner oder gleich dem Grenzwert ist. Die d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Werte können geeigneterweise mit einem Malvern Sizer ermittelt werden. Überraschenderweise werden - entgegen der Erwartung des Fachmanns - auch dann Mikrokapseldispersionen mit wünschenswert enger Größenverteilung erhalten, wenn man von Vormischungen mit hohem Feststoffgehalt, z. B. mehr als 50 Gew.-%, ausgeht. Die Mikrokapseln weisen im Allgemeinen einen mittleren Durchmesser (d_{50}) im Bereich von 1 bis 50 μm , insbesondere 3 bis 8 μm auf.

Die nachfolgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern. Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente sind, sowie nicht anders angegeben, Gewichtsteile und Gewichtsprozente.

Beispiele

Verwendete Messmethoden

1. Feststoffgehalt

Der in den Beispielen angegebene Feststoffgehalt wird durch Trocknung (4 Std. bei 105 °C) bestimmt und setzt sich im Wesentlichen aus den Mikrokapseln und dem wasserlöslichen Polymeren zusammen. Die Kapseldurchmesser wurden subjektiv unter dem Mikroskop, objektiv mit einem Malvern Sizer bestimmt. Angegeben werden die Kapseldurchmesser in μm als d_{50} -Wert.

2. Viskosität

Die Viskosität der Kapseldispersionen sowie die Viskosität der 20 %igen Lösungen der wasserlöslichen Schutzkolloide wurde bei 23 °C mit einem Brookfield-Gerät RVT mit Spindel 3 bei 50 Upm gemessen. Der K-Wert wurde nach Fikentscher (Cellulosechemie 13 (1932) 58 ff), 0,5 %ig in Wasser, bestimmt.

3. Messungen der Formaldehydkonzentration im Papier nach DIN EN 645 und DIN EN 1541

Ein mit einer Streichfarbe, die durch gründliches Homogenisieren von 8,75 g Wasser, 8,25 g Mikrokapseldispersion, 1,30 g eines Celluloseschliffs als Abstandshalter (Arbocel® BSM 55) und 1,30 g

einer 50 gew.-%igen handelsüblichen Bindemitteldispersion auf Basis eines Copolymerisats aus Styrol und Butylacrylat (Acronal® S 320 D) erhalten wurde, beschichtetes Papier (etwa 4,6 g/m²) wurde gemäß DIN EN 645 zerkleinert und ein Kaltwasserauszug gemacht. Der Formaldehyd im Filtrat wurde nach DIN 1541 mit Acetylaceton photometrisch bestimmt.

Beispiele

10 Beispiel 1

Es wurden in einem zylindrisch geformten 2 l-Rührgefäß mit einem eingebauten stufenlos regelbaren Dispergator mit einer handelsüblichen Dispergierscheibe mit einem Durchmesser von 50 mm nacheinander 400 g einer 5 %igen Lösung eines Fluoran-Reaktfarbstoffgemisches (bestehend aus 5 Teilen Pergascript® I-2RN, 20 Teilen Pergascript® I-2GN, 8 Teilen Pergascript® I-G, 67 Teilen Pergascript® I-R, Fa. CIBA) in einer Mischung von Diisopropylnaphthalin und linearem Alkan (Siedepunkt 220 °C) im Verhältnis 80:20, 69 g einer 70 %igen Lösung eines methylierten Melaminformaldehydharzes (Molverhältnis Melamin:Formaldehyd:Methanol 1:3,9:2,4), 64 g einer 20 %igen Lösung von Poly-2-acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure/Natriumsalz (K-Wert 123; Viskosität von 770 mPas Brookfield), 350 g Leitungswasser und 15 g 10 %ige Ameisensäure gegeben und zu einer Kapseldispersion verarbeitet, indem man die Rührgeschwindigkeit auf eine Umfangsgeschwindigkeit auf etwa 20 m/s einstellte. Die Temperatur wurde bei etwa 35 °C gehalten. Nach 60 Minuten Dispergierung war die Dispersion ölfrei; es hatte sich eine Teilchengröße von etwa 5 µm eingestellt. Die Rührgeschwindigkeit der Dispergierscheibe wurde dann auf einen Wert reduziert, der zur gleichmäßigen Umwälzung des Gefäßinhalts ausreichte. Nach Einstellen der Härtetemperatur von 75 °C durch Heißdampfinjektion wurde ein Zulauf einer 27 %igen ameisen-sauren Melamin-Aufschlammung mit pH 4,5 gestartet und im Verlauf einer Stunde zudosiert; es wurden insgesamt 67 g der Aufschlammung zudosiert. Es folgt eine Härtephase von 120 Minuten. Nach Abkühlen der Dispersion auf etwa 55 °C wurde mit Diethanolamin neutralisiert und mit Ammoniak ein pH-Wert von 9,5 eingestellt.

Man erhielt eine gleichmäßige Kapseldispersion mit 50 % Feststoffgehalt und einer Viskosität von 83 mPas. Die Analyse des Formaldehydgehalts im Kaltwasserauszug ergab einen Wert von 130 ppm. Die Kapselgrößenverteilung wies einen Span von 0,43 auf.

Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch enthielt die Melamin-Aufschlammung außerdem 9 g gelösten Harnstoff. Die Kapseln 5 wurden bei 90 °C gehärtet.

Die Kapselgrößenverteilung der erhaltenen Dispersion wies einen Span von 0,36 auf, die Viskosität betrug 83 mPas und der Feststoffgehalt betrug 50 %. Der Formaldehydgehalt im Kaltwasseraus- 10 zug betrug 80 ppm.

Die Verarbeitungs- und Durchschreibeeigenschaften der Kapseldispersion von Beispiel 1 und 2 erfüllen die modernen Anforderungen.

15 Vergleichsbeispiel 1

In einem zylindrisch geformten 2 l-Rührgefäß mit einem eingebauten stufenlos regelbaren Dispergator mit einer handelsüblichen Dispergierscheibe mit einem Durchmesser von 50 mm wurden 286 g 20 Leitungswasser vorgelegt und mit 86 g einer 70 %igen Lösung eines Melaminformaldehydharzes (Molverhältnis Melamin:Formaldehyd:Methanol 1:3,9:2,4) einer Viskosität von 275 mPas (DIN 51562) und einem pH-Wert von 8,5 vermischt. Zu dieser Vorlage wurden 80 g einer 20 %igen Lösung von Poly-2-acrylamido-2-methylpropansulfon- 25 säure/Natriumsalz (Viskosität 770 mPas, K-Wert 123) gegeben und vermischt. Es wurde dann eine Reaktfarbstofflösung von 5 % Farbbildner gemäß Beispiel 1 in einer Mischung von Diisopropylnaphthalin und linearem Alkan (Siedepunkt 220 °C) im Verhältnis 80:20 hinzugegeben. Man säuerte mit 15 ml 10 %iger Ameisensäure an und 30 stellte die Rührgeschwindigkeit auf eine Umfangsgeschwindigkeit auf etwa 20 m/s ein. Die Temperatur wurde bei etwa 35 °C gehalten. Nach 60 Minuten Dispergierung war die Dispersion ölfrei; es hatte sich eine Teilchengröße von etwa 5 µm eingestellt. Die Rührgeschwindigkeit der Dispergierscheibe wurde dann auf einen Wert reduziert, der zur gleichmäßigen Umwälzung des Gefäßinhalts aus- 35 reicht. Anschließend wurde die Temperatur der Dispersion durch Heißdampfinjektion innerhalb von 30 Minuten auf 75 °C erhöht. Es folgte eine Härtephase von 120 Minuten. Nach Abkühlen der Dispersion auf etwa 55 °C wurde mit Diethanolamin neutralisiert und mit 40 Ammoniak ein pH-Wert von 9,5 eingestellt.

Die Viskosität dieser Dispersion betrug etwa 120 mPas Brookfield, der Feststoffgehalt 40 %, und der Formaldehydgehalt im Kaltwasserauszug betrug etwa 360 ppm.

Vergleichsbeispiel 2

Der nach Vergleichsbeispiel 1 hergestellte Mikrokapseldispersion wurden nach der Härtung und nach dem Neutralisieren mit Dietha-
5 nolamin anstelle des Ammoniaks 10 g Harnstoff zugesetzt. Die Viskosität betrug etwa 120 mPas Brookfield und der Formaldehyd im Kaltwasserauszug betrug etwa 260 ppm.

Vergleichsbeispiel 3

10

Vergleichsbeispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch der Harnstoff bereits zu Beginn der Dispergierphase zugesetzt wurde.

Der Formaldehydgehalt im Kaltwasserauszug lag bei etwa 80 ppm,
15 jedoch betrug die Viskosität etwa 350 mPas und die Mikrokapseln waren von geringer Intensität und Stabilität.

Vergleichsbeispiel 4

20 Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, wobei man jedoch nach dem Erreichen der Härtungstemperatur 18,1 g Melamin, welches als 27 %ige Schlämme zubereitet und mit Ameisensäure auf pH 4,5 angesäuert wurde, auf einmal zu der Kapseldispersion gab. Die Dispersion dickte augenblicklich ein. Es bildeten sich Flocken, die
25 Dispersion gerann. Die Durchschreibefähigkeit verbliebener Kapselreste war stark vermindert.

Vergleichsbeispiel 5

30 Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch ein teilmethyliertes Melaminformaldehyd-Harz mit einem Molverhältnis Melamin:Formaldehyd:Methanol von 1:5,3:3,4 verwendet wurde. Man stellte in der Aufheizphase einen deutlichen Anstieg der Viskosität fest. Die Endviskosität lag bei 150 mPas Brookfield und der
35 Formaldehydgehalt bei 260 ppm im Kaltwasserauszug.

Wie aus den Beispielen ersichtlich ist, werden bei Verwendung von Ammoniak oder Harnstoff als Formaldehydfänger (vergleiche Vergleichsbeispiele 1 und 2) Dispersionen mit mäßig guter Viskosität
40 und hohem Gehalt an Formaldehyd im Kaltwasserauszug erhalten. Die Zugabe von Harnstoff gleich zu Beginn der Dispergierphase (Vergleichsbeispiel 3) verringert zwar den Formaldehydgehalt, erhöht aber die Viskosität drastisch. Die Verwendung eines teilmethylierten Melamin-Formaldehyd-Harzes mit einem bestimmten Molver-
45 hältnis von Melamin:Formaldehyd:Methanol, zu dem man während der Härtung eine ameisensaure Melamin-Aufschlammung zulaufen lässt (Beispiel 1) führt zu einer Dispersion mit einem hohen Feststoff-

12

gehalt, geringer Viskosität und akzeptablem Formaldehydgehalt im Kaltwasserauszug. Dasselbe Melamin-Formaldehyd-Harz liefert bei Zugabe einer ameisensauren Mischung von Melamin und Harnstoff während der Härtung (Beispiel 2) eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 50 %, einer sehr niedrigen Viskosität und einem geringen Formaldehydgehalt im Kaltwasserauszug.

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion von Mikrokapseln
5 durch Kondensation eines teilmethylierten Melamin-Formaldehyd-Harzes mit einem Molverhältnis von Melamin:Formaldehyd:Methanol von 1:3,0:2,0 bis 1:6,0:4,0 in Wasser, in dem das im Wesentlichen wasserunlösliche, den Kapselkern bildende Material dispergiert ist, in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes eines Homo- oder Copolymers von 2-Acrylamido-2-methylpro-
10 pansulfonsäure bei pH-Werten von 3 bis 6,5 durch Präformierung der Mikrokapseln bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C und anschließende Härtung der Kapselwand der präformierten Mikrokapseln bei > 50 bis 100 °C, dadurch gekennzeichnet,
15 dass man während der Härtung 5 bis 100 Gew.-% Melamin, bezogen auf das Melamin-Formaldehyd-Harz, zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man nach Erreichen der Härtungstemperatur einen Zulauf einer Me-
20 lamin-Aufschlammung mit zeitlich im Wesentlichen konstantem Massenfluss startet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man während der Härtung ein Gemisch von Melamin und
25 Harnstoff mit einem Melamin/Harnstoff-Gewichtsverhältnis von 1:20 bis 20:1 zusetzt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von teilmethy-
30 liertem Melamin-Formaldehyd-Harz zu Alkalimetallsalz des Homo- oder Copolymers von 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure 3:1 bis 4,5:1 beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
35 gekennzeichnet, dass man die Mikrokapseldispersion durch Injektion von Wasserdampf in die Mikrokapseldispersion auf Härtungstemperatur erwärmt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
40 gekennzeichnet, dass die erhaltene Mikrokapseldispersion einen Feststoffgehalt von wenigstens 45 Gew.-% aufweist.

7. Dispersion von Mikro kapseln, erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Dispersion von Mikro kapseln mit einem Kern aus einem im Wesentlichen wasserunlöslichen Material und einer Kapselwand aus einem kondensierten Melamin-Formaldehydharz, wobei der d_{50} -Wert des Durchmessers der Mikro kapseln im Bereich von 3 bis 8 μm , der Quotient $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ im Bereich von 0,3 bis 0,8 liegt, der Feststoffgehalt der Dispersion wenigstens 45 Gew.-% und die Brookfield-Viskosität der Dispersion bei 23 °C und 50 Upm weniger als 100 mPas beträgt.
9. Verwendung der Dispersion von Mikro kapseln nach Anspruch 7 oder 8 zur Herstellung von Druckfarben oder Papierbeschichtungsmassen.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 01/00167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J13/18 B41M5/165

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
------------	--	-----------------------

X	<p>EP 0 026 914 A (BASF AG) 15 April 1981 (1981-04-15) cited in the application page 14, line 10 -page 14, line 18; claims 1-1; example 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-9
---	--	-----

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2001

Date of mailing of the international search report

02/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Willsher, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Appl. No.

PCT/EP 01/00167

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0026914 A	15-04-1981	DE 2940786 A	16-04-1981
		AT 1696 T	15-11-1982
		BR 8006418 A	14-04-1981
		CA 1149239 A	05-07-1983
		DE 3061004 D	02-12-1982
		ES 495698 D	01-07-1981
		ES 8105935 A	16-09-1981
		FI 803190 A, B,	09-04-1981
		JP 1319038 C	29-05-1986
		JP 56058536 A	21-05-1981
		JP 60040887 B	13-09-1985
		US 4406816 A	27-09-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00167

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J13/18 B41M5/165

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 026 914 A (BASF AG) 15. April 1981 (1981-04-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 14, Zeile 10 -Seite 14, Zeile 18; Ansprüche 1-1; Beispiel 1 -----	1-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. März 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/04/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Willsher, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. nales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00167

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0026914 A	15-04-1981	DE 2940786 A	16-04-1981
		AT 1696 T	15-11-1982
		BR 8006418 A	14-04-1981
		CA 1149239 A	05-07-1983
		DE 3061004 D	02-12-1982
		ES 495698 D	01-07-1981
		ES 8105935 A	16-09-1981
		FI 803190 A, B,	09-04-1981
		JP 1319038 C	29-05-1986
		JP 56058536 A	21-05-1981
		JP 60040887 B	13-09-1985
		US 4406816 A	27-09-1983
<hr/>			